

Konjugierte Polymere mit Hetero-Spiroatomen und ihre Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien

Publication number: JP10509765 (T)

Publication date: 1998-09-22

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- **international:** H01L51/50; C07F7/08; C07F7/22; C07F7/30; C08G61/00; C09K11/06; H01L51/30; H01L51/00; H01L51/50; C07F7/00; C08G61/00; C09K11/06; H01L51/05; H01L51/00; (IPC1-7): C08G61/00; C07F7/08; C07F7/22; C07F7/30; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22

- **European:** C09K11/06; C08G61/00; H01L51/00M2B; H01L51/00M2B2; H01L51/00M2F; H01L51/00M16

Application number: JP19950517857T 19951122

Priority number(s): DE19944442052 19941125; WO1995EP04594 19951122

Also published as:

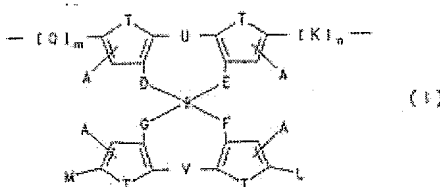
DE4442052 (A1)
US5741921 (A)
ES2146780 (T3)
EP0793698 (A1)
EP0793698 (B1)

more >>

Abstract not available for JP 10509765 (T)

Abstract of corresponding document: **DE 4442052 (A1)**

The proposed conjugated polymers contain repeating units of formula I, in which the symbols and indices have the following meanings: psi is a group IV element other than carbon; D, E, F and G are identical or different, for example -O- or a chemical bond; U represents (for example) a chemical bond; V can have the same meaning as U or can represent -O-; the groups A are identical or different, and are (for example) H or a C1-C20 hydrocarbon group; T represents (for example) -O- or -CA=CA-, A having the meaning indicated above; K, L, M and Q are identical or different and represent hydrocarbon groups which can contain heteroatoms and are characterized by conjugated electron systems; m and n are identical or different integers 0, 1, 2, 3 or 4. The proposed polymers can be used as electroluminescent materials.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-509765

(43) 公表日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 61/00

C 0 8 G 61/00

C 0 7 F 7/08

C 0 7 F 7/08

W

7/22

7/22

Z

7/30

7/30

Z

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-517857

(86) (22) 出願日 平成7年(1995)11月22日

(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月26日

(86) 国際出願番号 PCT/EP95/04594

(87) 国際公開番号 WO96/17036

(87) 国際公開日 平成8年(1996)6月6日

(31) 優先権主張番号 P4442052.8

(32) 優先日 1994年11月25日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CN, JP, US

(71) 出願人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国, フランクフルト・ア

ム・マイン (番地なし)

(72) 発明者 クロイダー, ヴィリー

ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ,
ゼルトリウスリング 13

(72) 発明者 ルボ, ドナルト

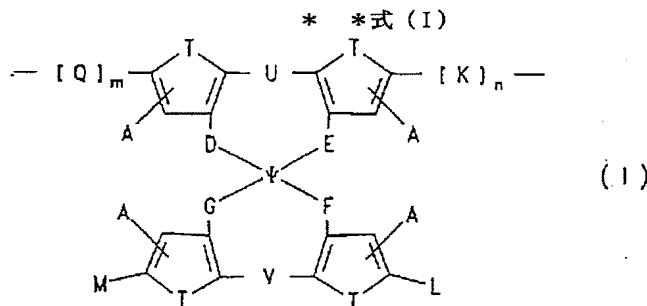
ドイツ連邦共和国デー-60316 フランク
フルト・アム・マイン, ヴァルトシュミッ
トシュトラッセ 7

(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロースピロ原子を含む共役ポリマー、およびそれらのエレクトロルミネセンス材料としての使用

(57) 【要約】

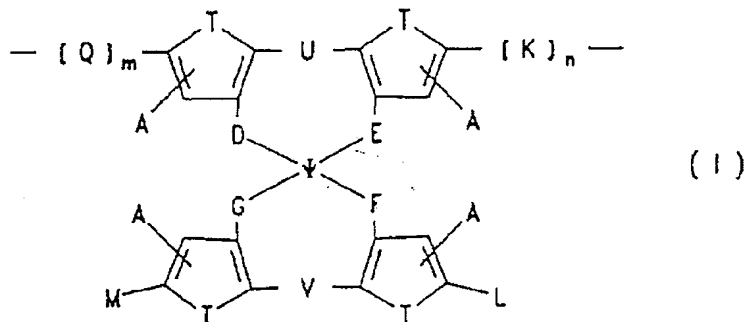


〔式中、 Ψ は、周期表第4主族のうちの炭素を除いた元素であり；D、E、F、およびGは同一または異なっていて、それぞれたとえば-O-、または化学結合であり；Uは、たとえば化学結合であり；Vは、たとえば、Uに関して定義したとおりであるか、または-O-であり；Aは同一または異なっていて、それぞれたとえばHまたはC₁-C₂₀炭化水素基であり；Tは、たとえば-O

—または-CA=CA—であって、このときAは前記にて定義したとおりであり；K、L、M、およびQは同一または異なっていて、ヘテロ原子を含み且つ共役電子系を有していてもよい炭化水素基であり；そしてmとnは同一または異なっていて、0、1、2、3、または4である〕で示される反復構造単位を含んだ共役ポリマーは、エレクトロルミネセンス材料として適している。

【特許請求の範囲】

1. 式 (I)



〔式中、

Ψは、周期表第4主族のうちの炭素を除いた元素であり；

D、E、F、およびGは同一または異なっていて、それぞれ $-CR^1R^2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、または化学結合であって、このとき R^1 、 R^2 、および R^3 は同一または異なっていて、それぞれ C_1-C_{20} 炭化水素基またはHであるか、あるいは R^1 と R^2 が一緒になって非置換もしくは置換された環を形成してもよく；

Uは、 $-CR^4=CR^5-$ または化学結合であり；

Vは、Uに関して定義したとおりであるか、あるいは $-CR^1R^2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-SiR^1R^2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、もしくは $-CO-$ であって、このとき R^1 、 R^2 、および R^3 は前記にて定義したとおりであり、 R^4 と R^5 は同一または異なっていて、 R^1 、 R^2 、および R^3 に関して定義したとおりであるか、あるいはフッ素もしくは CF_3 であり；

Aは同一または異なっていて、Hまたはヘテロ原子を含んでもよい C_1-C_{20} 炭化水素基であり；

Tは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CA=CA-$ 、 $-CH=CA-$ 、 $-CH=CF-$ 、または $-CF=CF-$ で

あって、このとき R^1 、 R^2 、 R^3 、およびAは前記にて定義したとおりであり；

K、L、M、およびQは同一または異なっていて、ヘテロ原子を含み且つ共役

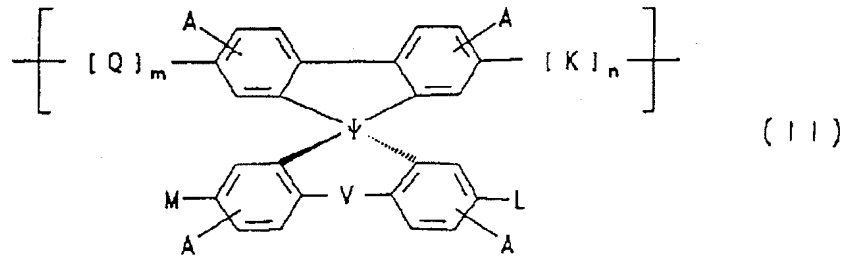
電子系を有していてもよい炭化水素基であり、このときK、L、M、およびQは、それぞれのオルト位における基Aと結合して、飽和もしくは部分不飽和の環、あるいは最大不飽和を有する環を形成してもよく；そして

mとnは同一または異なっていて、0、1、2、3、または4である]

で示される反復構造単位を含んだ共役ポリマー。

2. 2～1000個の反復構造単位を有する、請求の範囲第1項に記載のポリマー。

3. 式(II)



〔式中、

ΨはSn、Ge、またはSiであり；

Q、K、L、およびMは同一または異なっていて、それぞれ非置換もしくは置換されていてもよい、1～15個の同一または異なったアリーレン基、および／またはヘテロアリーレン基、および／またはビニレン基であり；

Aは同一または異なった置換基であって、請求の範囲第1項の式(I)において定義したとおりであり；そして

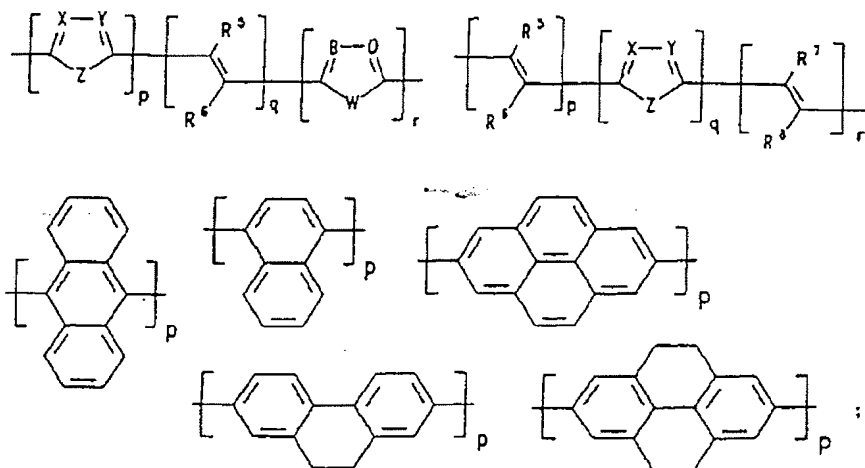
mとnは同一または異なっていて、0または1である]

で示される反復構造単位を含んだ、請求の範囲第1項および／または第2項に記載のポリマー。

4. 式(II)において、

Aが同一または異なっていて、R¹、R²、R³、および／またはR⁴であり；

QとKが同一または異なっていて、



であり；

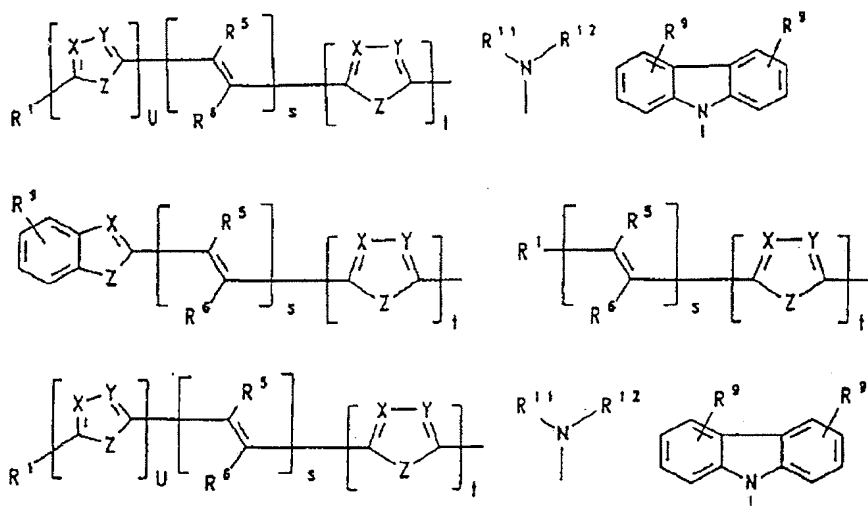
X、Y、B、およびDが同一または異なっていて、CR⁵またはNであり；

ZとWは同一または異なっていて、-O-、-S-、-NR⁵-、-CR⁵R⁶-、-CR⁵=CR⁶-、または-CR⁵=N-であり；

p、q、およびrが互いに独立的に同一または異なっていて、0、1、2、3、4、または5であり；

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸が同一または異なっていて、それぞれH、1～22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基、アルコキシ基、もしくはエステル基、アリール基、および／またはアリールオキシ基であり、このとき芳香核が、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルコキシ、Br、Cl、F、CN、および／またはNO₂で置換されていてもよく、あるいはBr、Cl、F、CN、NO₂、またはCF₃であり；

LとMが同一または異なっていて、



であり；

R^9 が同一または異なっていて、それぞれH、1～22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基もしくはアルコキシ基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^{11}R^{12}$ 、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、または2-フラニルであり、このときアリールとヘテロアリールはさらなる置換基 R^9 を有していてもよく；

XとYが同一または異なっていて、 $=CR^5-$ または $=N-$ であり；

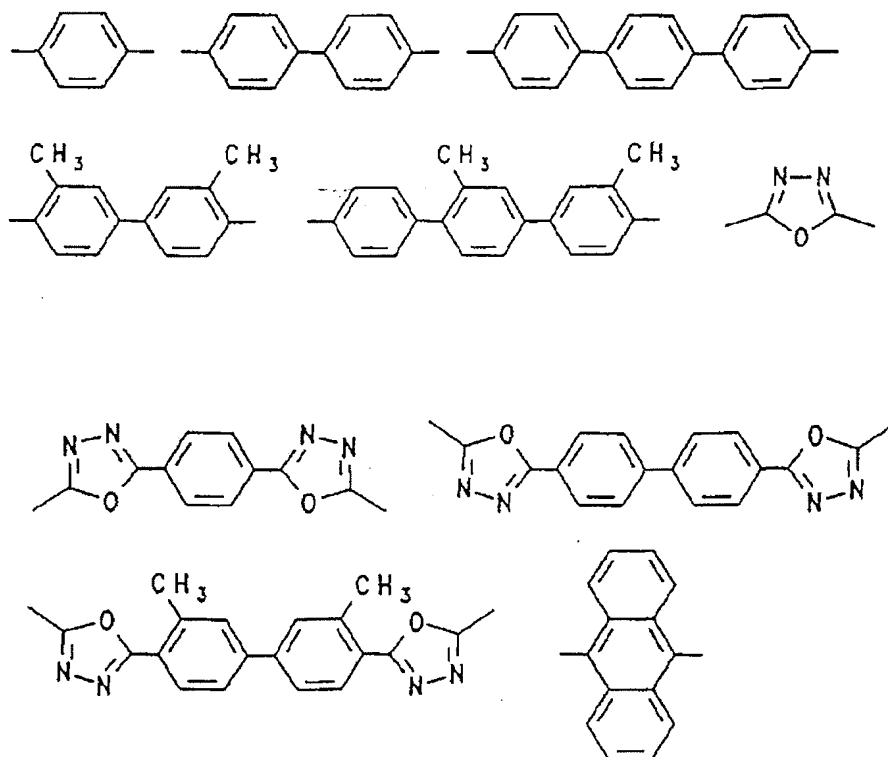
Zが同一または異なっていて、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-CR^5R^6-$ 、 $-CR^5=CR^6-$ 、または $-CR^5=N-$ であり；そして

R^{11} と R^{12} が同一または異なっていて、それぞれH、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは枝分かれ鎖のアルキル基、フェニル、3-メチルフェニル、ビフェニル、1-ナフチル、または2-ナフチルである；

請求の範囲第3項に記載のポリマー。

5. 式(II)において、

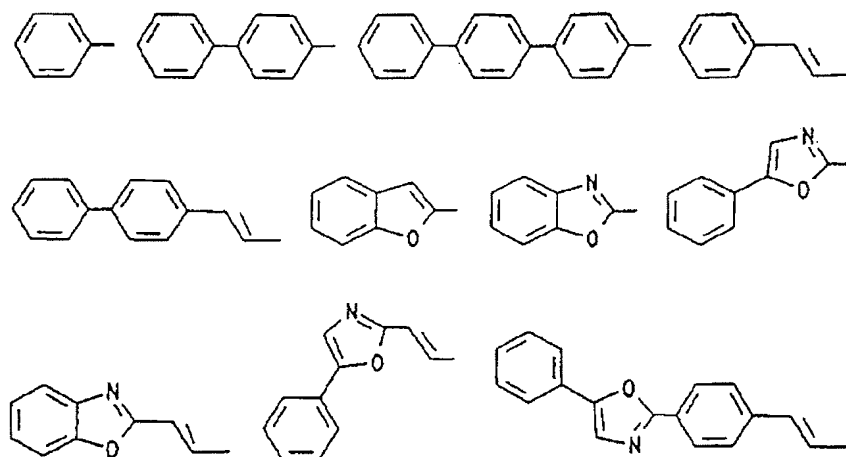
QとKが同一または異なっていて、

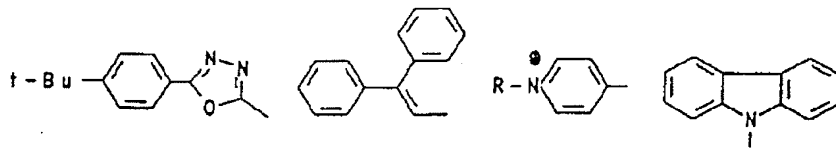


であり；

m と n が同一または異なっていて、0 または 1 であり；そして

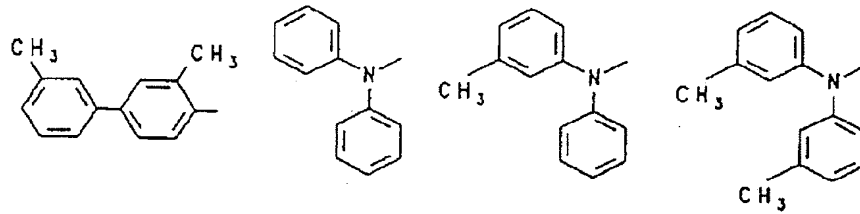
L と M が同一または異なっていて、





$R = C_1-C_{22}\text{-alkyl}, (\text{CH}_2)_x\text{-SO}_3^-$

$x = 2, 3 \text{ 又は } 4$

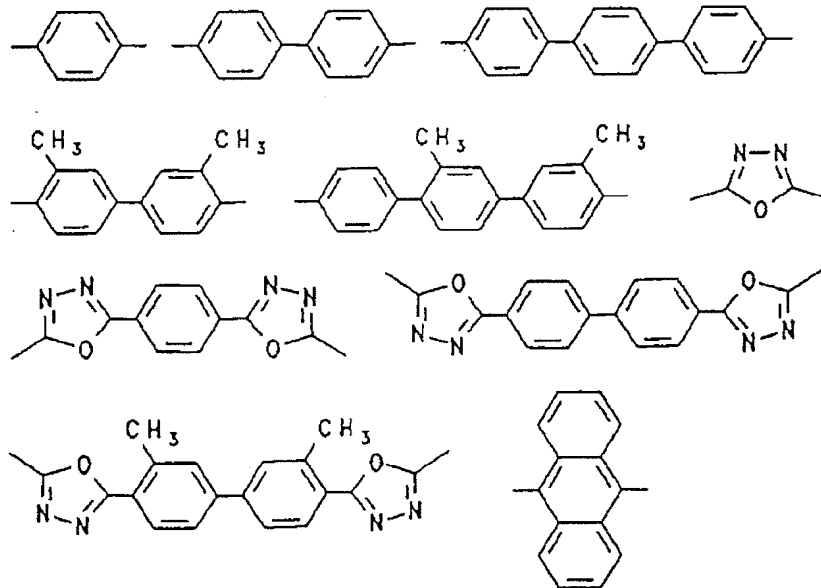


である；

請求の範囲第3項または第4項に記載のポリマー。

6. 式(II)において、

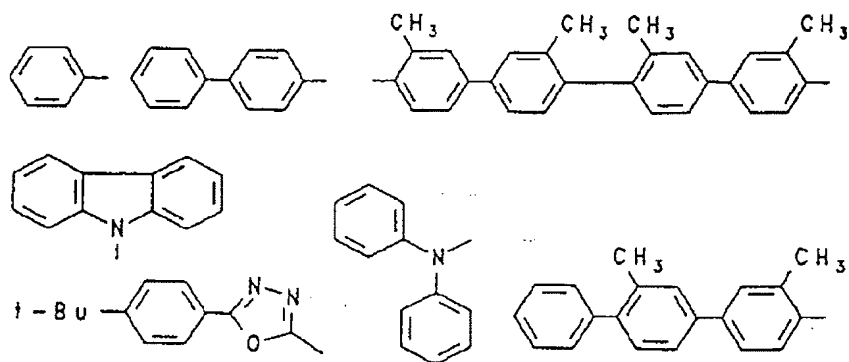
QとKが同一または異なっていて、



であり；

$m + n$ が0または1であり；そして

LとMが同一または異なっていて、



である；

請求の範囲第3～5項の一項以上に記載のポリマー。

7. コポリマーである、請求の範囲第1～6項の一項以上に記載のポリマー。

8. 請求の範囲第1～7項の一項以上に記載のポリマーのエレクトロルミネセンス材料としての使用。

9. 請求の範囲第1～7項の一項以上に記載のポリマーを含んだエレクトロルミネセンス材料。

10. 請求の範囲第1～7項の一項以上に記載のポリマーを、皮膜の形で支持体に塗布することを含む、エレクトロルミネセンス材料の製造法。

11. 1つ以上の活性層を有していて、これらの活性層の少なくとも1つが、請求の範囲第1～7項の一項以上に記載のポリマーをエレクトロルミネセンス材料として含む、エレクトロルミネセンスデバイス。

【発明の詳細な説明】

ヘテロースピロ原子を含む共役ポリマー、およびそれらのエレクトロ
ルミネセンス材料としての使用

主として表示素子、VDU技術、および照明工学の分野において、一連の用途向けの大形ソリッドステート光源に対して大きな工業的ニーズがある。これらの光源に課されている要求は、現時点においては、従来技術によって完全に満たされているわけではない。

従来の表示素子や照明素子（たとえば、白熱電球、ガス放電ランプ、および非自己照明の液晶表示素子）に代わるものとして、場合によってはエレクトロルミネセンス（EL）材料やエレクトロルミネセンスデバイス〔たとえば発光ダイオード（LED）〕が使用されている。

無機材料は別として、低分子量の有機エレクトロルミネセンス材料や有機エレクトロルミネセンスデバイスも約30年ほど前から知られている（たとえば、米国特許第3,172,862号を参照）。しかしながら、最近まで、このようなデバイスの実用性は極めて限られていた。

国際出願90/13148 及びヨーロッパ特許出願公開0,443,861号は、共役ポリマーのフィルムを発光層（半導体層）として含んだエレクトロルミネセンスデバイスについて説明している。このようなデバイスは多くの利点（たとえば、大形でフレキシブルな表示装置を簡単且つ低コストで製造することが可能）を提供する。液晶表示装置とは対照的に、エレクトロルミネセンス表示装置は自己発光式であり（self-illuminating）、したがって追加の後方照明源を必要としない。

国際出願90/13148 による典型的なデバイスは、発光層を、少なくとも1種の共役ポリマーを含有した薄くて緻密なポリマーフィルム（半導体層）の形で含む。第1の接触層が半導体層の第1の表面と接触しており、第2の接触層がもう一つの表面と接触している。半導体層のポリマーフィルムは、2つの接触層間に電界を加えたときに電荷キャリアが半導体層に導入されるよう、十分に低い濃度の外因性電荷キャリアを有しており、このため一方の接触層が他方の接触層に比べて正電荷を帯び、半導体層が輻射線を発する。このようなデバイスに使用され

るポリマーは共役ポリマーである。本発明の目的に適う共役ポリマーは、主鎖に沿って非局在化した電子系を有するポリマーである。の非局在化電子系によりポリマーに半導体特性が付与され、高い移動度をもった正電荷キャリアーおよび／または負電荷キャリアーの移動が可能となる。

国際出願90/13148では、発光層に使用されているポリマー材料はポリ(p-フェニレンビニレン)であり、このような物質中のフェニル基を複素環式もしくは縮合炭素環式の環系で置き換えることを提唱している。さらに、ポリ(p-フェニレン)(PPP)もエレクトロルミネセンス材料として使用することができる。

これらの物質を使用することで良好な結果が得られているけれども、たとえば色純度などはまだ満足できるものとは言えない。さらに、これまでに知られているポリマーでは、青色や白色を発光させることはほとんどできない。

さらに、エレクトロルミネセンス材料の開発(特に、ポリマーをベースとしたもの)にはまだ多くのものが残されており、照明デバイスや表示デバイスのメーカーは、このようなデバイス向けの多種多様なエレクトロルミネセンス材料に関心を寄せている。

これは、エレクトロルミネセンス材料とデバイスの他の構成成分との組み合わせ作用からしか、エレクトロルミネセンス材料の品質に関して結論を引き出すことができないからである。

したがって本発明の目的は、照明デバイスや表示デバイスにおいて使用されるときに、これらのデバイスの特性プロフィール(property profile)を改良するのに適した新規のエレクトロルミネセンス材料を提供することにある。

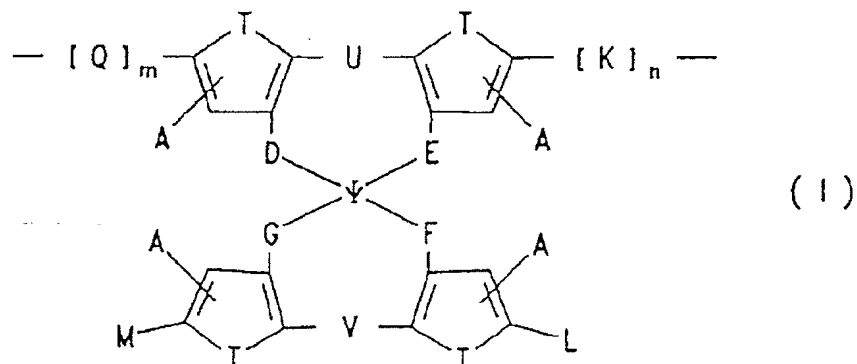
驚くべきことに、ヘテロスピロ骨格をベースとした少なくとも1つの反復構造単位を含む共役ポリマーが、優れた熱安定性、有機溶媒に対する改良された溶解性、および改良された皮膜形成能を有するだけでなく、特に、優れたエレクトロルミネセンスと高い色純度の光ルミネセンスを有する、ということが見いだされた。

スピロ化合物は、2つの環系が1つの四価原子によって結合した化合物である。この原子はスピロ原子と呼ばれ、“Handbook of Chemistry and Physics, 第6

版(1981-2), CRCプレス, ページ C-23~C-25”に説明されている。

2つのポリマーを1つのスピロ中心を介して結合させた化合物が、たとえば、米国特許第5,026,894号、J.M. Tour らによる“J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5662”、J.M. Tour らによる“J. Am. Chem. Soc. 1994, 113, 7064”、およびJ.M. Tour らによる“Polym. Prepr. 1990, 408”においてモレキュラー電子工学のための材料として提唱されている。このような化合物のエレクトロルミネセンス材料として可能な適性は、それらから導き出すことはできない。

したがって本発明は、式(I)



〔式中、

Ψは、周期表第4主族の炭素を除いた元素であって、好ましいのはSn、Ge、およびSi、特に好ましいのはGeとSiであり；

D、E、F、およびGは同一または異なっていて、それぞれ $-CR^1R^2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、または化学結合であって、このとき R^1 、 R^2 、および R^3 は同一または異なっていて、それぞれ C_1-C_{20} 炭化水素基またはHであるか、あるいは R^1 と R^2 が一緒になって非置換もしくは置換された環を形成することができ；

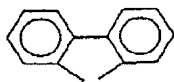
Uは、 $-CR^4=CR^5-$ または化学結合(直接結合)であり；

Vは、Uに関して定義したとおりであるか、あるいは $-CR^1R^2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-SiR^1R^2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、もしくは $-CO-$

であって、このとき R^1 、 R^2 、および R^3 は前記にて定義したとおりであり、 R^4 と R^5 は同一または異なっていて、 R^1 、 R^2 、および R^3 に関して定義したとおりであるか、あるいはフッ素もしくは CF_3 であり；

Aは同一または異なっていて、Hまたは C_1-C_{20} 炭化水素基であり、好ましくはヘテロ原子（好ましくは、 $-O-$ 、 $-N-$ 、またはフッ素）を含んでいてもよい C_1-C_{15} 炭化水素基であり、特に好ましいのは直鎖状、枝分かれ鎖状、または環含有のアルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^6R^7$ 、 $-Ar$ 、および $-O-Ar$ であり；

R^6 と R^7 は同一または異なっていて、それぞれHまたは脂肪族、芳香族、直鎖状、枝分かれ鎖状、もしくは脂環式のいずれであってもよい C_1-C_{20} 炭化水素基であって、このとき R^6 と R^7 は一緒になって環を形成してもよく、 R^6 と R^7 は、好ましくはメチル、エチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシル、3-メチルフェニル、または一緒になって



であり；

Ar は、最大22個までの炭素原子を有する芳香族基であって、好ましくはフェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、または2-フラニルであり、このときこれらの Ar 基のそれぞれが、Aに関して定義した1つまたは2つの基を有していてもよい；

Tは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CA=C$ 、 $A-$ 、 $-CH=CA-$ 、 $-CH=CF-$ 、または $-CF=CF-$ であって、このとき R^1 、 R^2 、 R^3 、およびAは前記にて定義したとおりであり、好ましいTは $-CH=CH-$ であり；

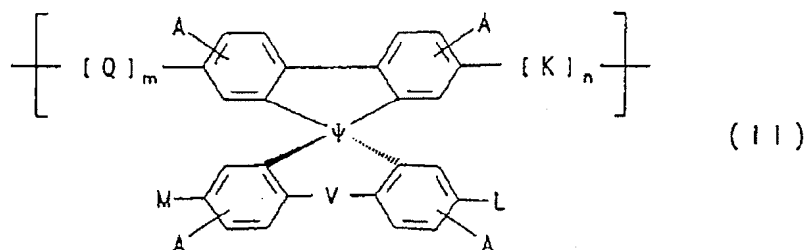
K、L、M、およびQは同一または異なっていて、ヘテロ原子を含み且つ共役電子系を有していてもよい炭化水素基であり、このときK、L、M、およびQは、それぞれのオルト位における基Aに加わって、不飽和、部分不飽和、あるいは最

大不飽和 (maximum unsaturation) を有する環を形成してもよく、このとき縮合芳香環系が存在するのが好ましく；そして

m と n は同一または異なっていて、0、1、2、3、または4である]

で示される反復構造単位を含んだ共役ポリマーを提供する。

好ましいポリマーは、式 (II)



[式中、

Ψ は Sn、Ge、または Si であり；

Q、K、L、および M は同一または異なっていて、それぞれ非置換もしくは置換されていてもよい、1～15個の同一または異なったアリーレン基、および／またはヘテロアリーレン基、および／またはビニレン基であり；

A は同一または異なっていて、式 (I) において定義したとおりであり；そして

m と n は同一または異なっていて、0 または 1 である]

で示される反復構造単位を含んだ共役ポリマーである。

式 (I) または (II) を有する本発明のポリマーは、特に、高い色純度の発光を示す。

本発明の目的に適うポリマーは、さらなる反復構造単位を加えても、エレクトロルミネセンススペクトルが本質的に不変のままであるような化合物である。

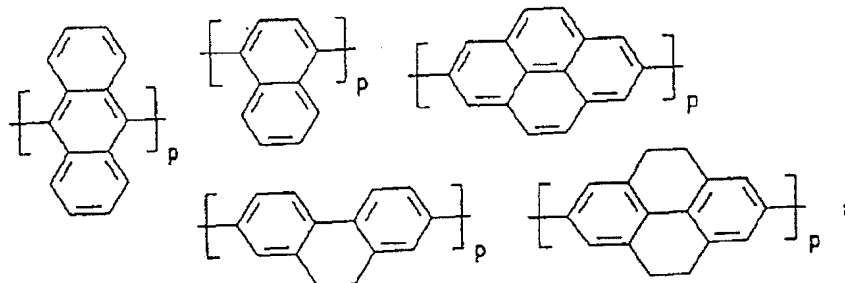
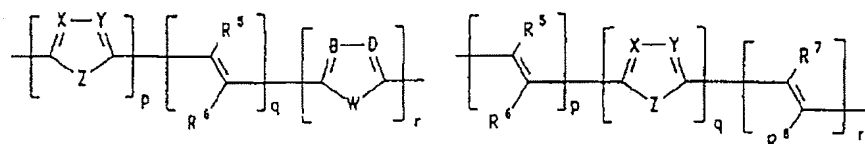
式 (I) または (II) を有する本発明のポリマーは、一般には 2～1000 の、好ましくは 2～500 の、そして特に好ましくは 2～100 の反復構造単位を有する。

さらに他の好ましいポリマーは、式 (II) において、

A が同一または異なっていて、R¹、R²、R³、および／または R⁴ であり；

Q と K が同一または異なっていて、共役した C₂-C₁₀₀ 炭化水素基であり、特

に



であり；

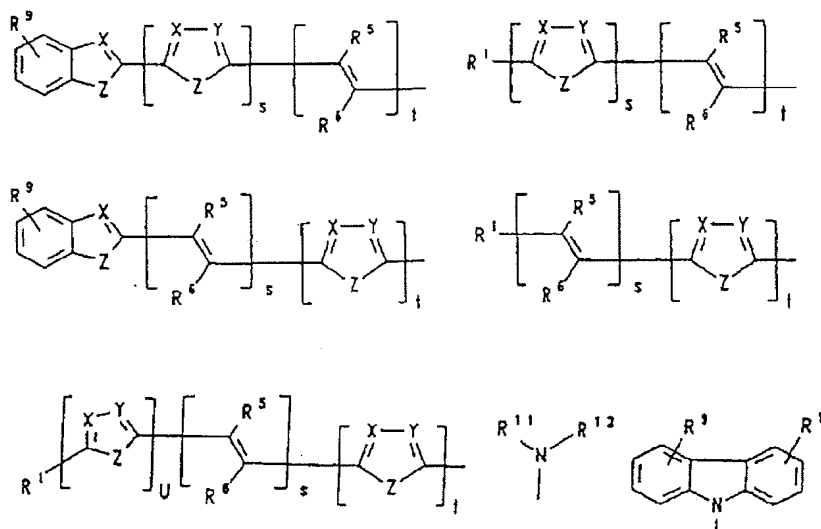
X、Y、B、およびDが同一または異なっていて、CR⁵またはNであり；

ZとWは同一または異なっていて、-O-、-S-、-NR⁵-、-CR⁵R⁶-、-CR⁵=CR⁶-、または-CR⁵=N-であり；

p、q、およびrが互いに独立的に同一または異なっていて、0、1、2、3、4、または5であり；

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸が同一または異なっていて、それぞれH、1～22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基、アルコキシ基、もしくはエステル基、アリール基、および／またはアリールオキシ基であり、好ましくはフェニル基および／またはフェニルオキシ基であって、このとき芳香核が、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルコキシ、Br、Cl、F、CN、および／またはNO₂で置換されていてもよく、あるいはBr、Cl、F、CN、NO₂、またはCF₃であり；

LとMが同一または異なっていて、



であり；

R^9 が同一または異なっていて、それぞれH、1～22個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基もしくはアルコキシ基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^{11}R^{12}$ 、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、または2-フラニルであり、このときアリールとヘテロアリールはさらなる置換基 R^9 を有していてもよく；

XとYが同一または異なっていて、 $=CR^5-$ または $=N-$ であり；

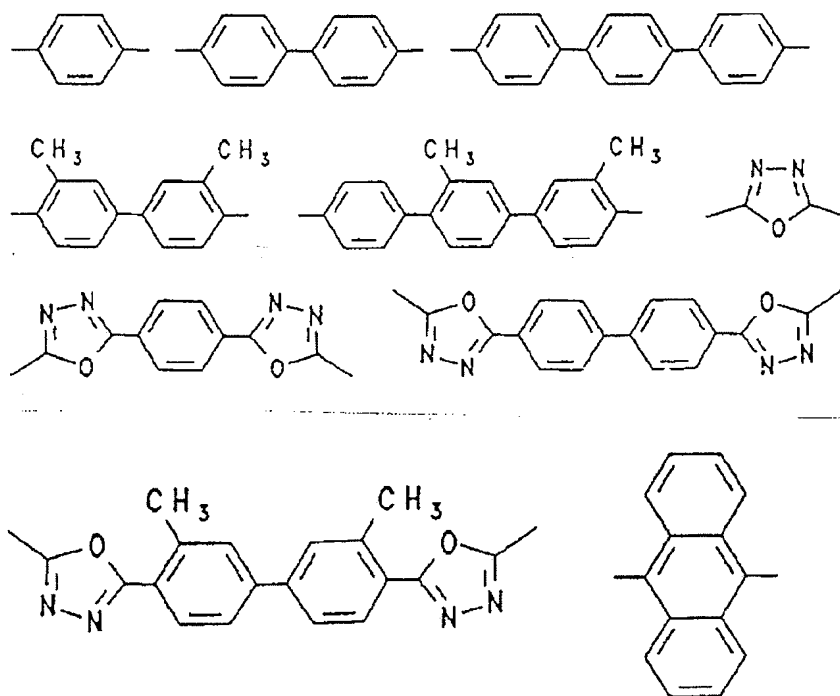
Zが同一または異なっていて、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-CR^5R^6-$ 、 $-CR^5=CR^6-$ 、または $-CR^5=N-$ であり；そして

R^{11} と R^{12} が同一または異なっていて、それぞれH、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは枝分かれ鎖のアルキル基、フェニル、3-メチルフェニル、ビフェニル、1-ナフチル、または2-ナフチルである；

ようなポリマーである。

特に好ましいのは、式(II)において、

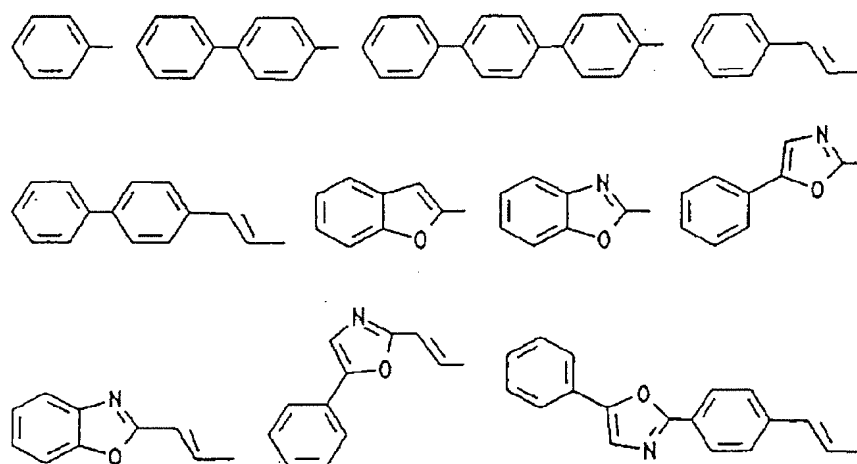
QとKが同一または異なっていて、

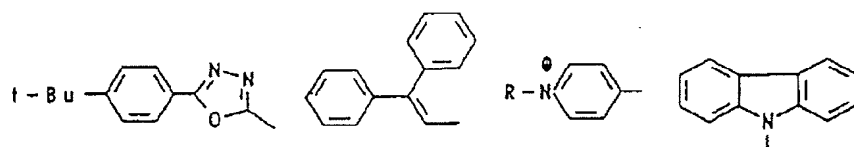


であり；

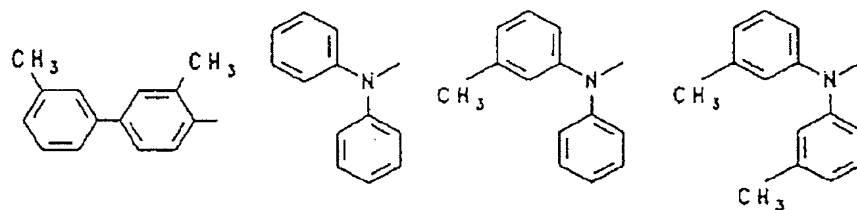
mとnが同一または異なっていて、0または1であり；そして

LとMが同一または異なっていて、





$R = C_1-C_{22}\text{-alkyl}, (CH_2)_x-SO_3^-$ $x = 2, 3 \text{ 又は } 4$

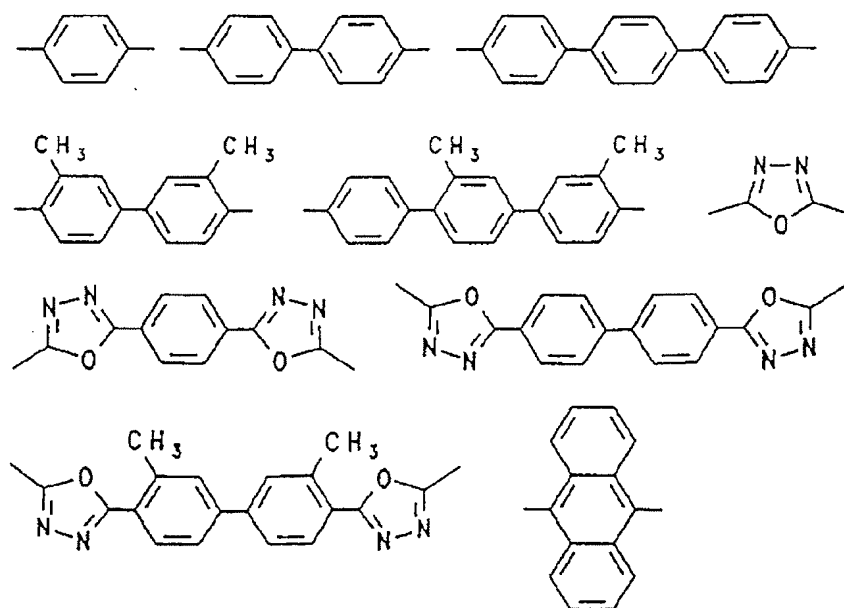


である；

ような化合物である。

特に好ましいのは、式(II)において

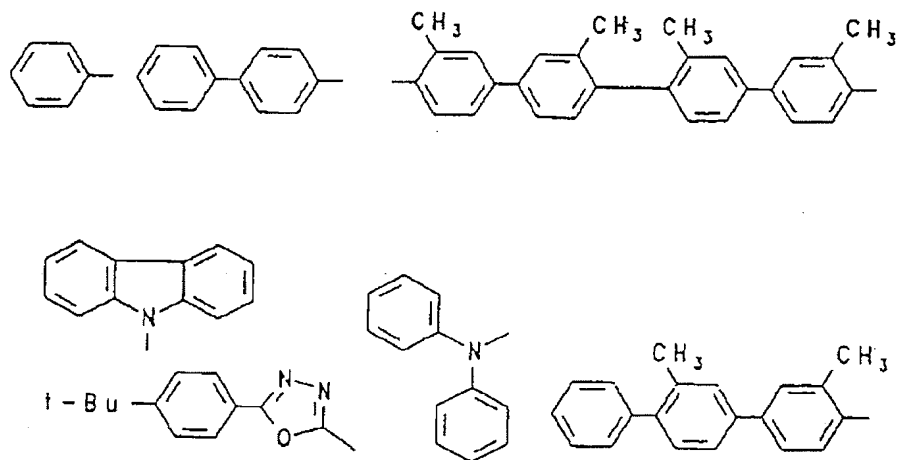
QとKが同一または異なっていて、



であり；

$m + n$ が0または1であり；そして

LとMが同一または異なっていて、



である；

ような化合物である。

用途によっては、1つの、複数の、または全ての水素原子を、好ましくは芳香環上の水素原子をフッ素原子で置き換えるのが有利である。

式(I)を有する本発明の化合物はホモポリマーまたはコポリマーである。すなわち、式(I)の化合物は異なった反復構造単位を有していてもよい。

式(I)を有する本発明のポリマーはさらに、有機溶媒に対する溶解性がかなり高く、皮膜形成能が優れている。このため、エレクトロルミネセンスデバイスが製造しやすく、それらの実用寿命が長くなる。さらに、スピロ原子を介しての置換基の共有結合配列(共役主鎖に対して直角)により、主鎖の共役を阻害することなくある特定の特性を組み込めるような分子構造が可能となる。したがって、たとえば、置換基に発光特性をもたせつつ、ポリマー鎖が電荷輸送特性や電荷注入特性を有することができる。本発明にしたがって使用される化合物の発光特性は、適切な置換基を選択することにより、可視スペクトルの全範囲にわたって調

節することができる。共有結合によって固定されている2つの半分体が空間的に近接していることは、エネルギーの伝達に好都合である(たとえば、B.Liphardt, および W.Luttke による“Liebigs Ann.Chem. 1981, 1118”を参照)。

式(I)を有する本発明の化合物は、青色のエレクトロルミネセンスを得るの

に極めて適している。

本発明のポリマーの製造は、文献に記載のそれ自体公知の方法によって行うことができ、こうした方法は、有機合成に関する標準的な文献に記載されている〔たとえば、「Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart」および「“The Chemistry of Heterocyclic Compounds” シリーズ, A.WeissbergerとE.C.Taylorによる編集, の Vol.13/5, pp.30-87」〕。

本発明のポリマーの製造は、公知であって且つ特定の反応に適した反応条件下で行う。本明細書では述べていないそれ自体公知の変体 (variant) も使用することができる。

本発明のポリマーを製造するのに使用する出発化合物は、好ましくは、9,9'-スピロビー9-スタンナフルオレンや9,9'-スピロビー9-ゲルマフルオレンの、そして特に好ましくは9,9'-スピロビー9-シラフルオレンのビルディングブロック（これらは、2位と7位が、あるいは必要に応じて2'位と7'位が置換されている）を含んだモノマーである。

これらのモノマーを合成する1つの方法は、たとえば、9,9'-スピロビー9-シラフルオレンの合成をベースとしている。たとえば、2,2'-ジブロモビフェニルと四塩化ケイ素から2,2'-ジリチオビフェニルを介して (H.Gilman と R.D.Gorsichによる “J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, p.1883” に記載)、引き続き適切な方法でさらに置換する。

9,9'-スピロビフルオレン炭素類縁体 (carbon analog 9,9'-spirobifluorene) を官能化する有効な方法が、J.H.Weisburger, E.K.Weisburger, および F.E.Ray による “J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253” ; F.K.Sutcliffe, H.M.Shafidi, および D.Paterson による “J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306” ; ならびに

G.Haas による “V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202” ; に記載されており、これらの方法は、本発明のヘテロースピロ化合物を官能化するのにも適している。

既に適切に置換された出発物質（たとえば、2,7-二官能化9,9-ジクロロ-9-シラフルオレン）を使用してスピロ結合させることによって9,9'-スピ

ロビー9-シラフルオレンモノマーの所望の置換パターンを達成し、次いで必要に応じて、スピロ中心の形成後に、まだフリー状態の2'位と7'位をさらに官能化する(たとえば、アセチル基をアルデヒド基に転化した後に、ハロゲン化またはアシル化し、引き続きC-C結合を形成させることによって、あるいはアセチル基をカルボン酸基に転化した後にヘテロサイクルを形成させることによって)のが有利である。

文献に記載のそれ自体公知の方法によってさらなる官能化を行うことができ、こうした方法は、有機合成に関する標準的な文献に記載されている〔たとえば、「Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart」およびA.WeissbergerとE.C.Taylorによる編集の「The Chemistry of Heterocyclic Compounds」シリーズの対応するVol.」〕。

基Q、K、L、およびMの合成は文献にしたがって行うことができる。たとえば、1,4-フェニレン基を有する化合物に対しては、ドイツ特許出願第23 44 732号、24 50 088号、24 29 093号、25 02 904号、26 36 684号、27 01 591号；および27 52 975号；ピリミジン-2,5-ジイル基を有する化合物に対しては、ドイツ特許第26 41 724号；ピリジン-2,5-ジイル基を有する化合物に対しては、ドイツ特許第40 26 223号およびヨーロッパ特許出願第03 91 203号；ピリダジン-3,6-ジイル基を有する化合物に対してはドイツ特許第32 31 46 2号；ならびに芳香族およびヘテロ芳香族の直接結合に対しては、N.ミヤウラ、T.ヤナギ、およびA.スズキによる“Synthetic Communications 1981, 11, 513-519”、ドイツ特許第3,930,663号、M.J.Sharp, W.Cheng, および V.Snieckusによる“Tetrahedron Letters 1987, 28, 5093”、G.W.Grayによる“J. Chem. Soc. Perkin Trans II 1989, 2041”、“Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989, 172, 165”

“Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 204, 43および91”、ヨーロッパ特許出願第0,449,015号、国際出願89/12039、国際出願89/03821、およびヨーロッパ特許出願第0,354,434号。

二置換ピリジン、二置換ピラジン、二置換ピリミジン、および二置換ピリダジ

ンの製造は、例えば、A.WeissbergerとE.C.Taylorの編集による“The Chemistry of Heterocyclic Compounds”シリーズの対応するVol.に記載されている。

上記のモノマーからスタートして、式(I)を有する本発明のポリマーを得るための重合は、種々の方法によって可能である。

たとえば、9,9'-スピロビー9-シラフルオレンの誘導体は、酸化反応的に(たとえば FeCl_3 を使用して;特に、P.KovacicとN.B.Jonesによる“Chem. Ber. 1987, 87, 357-379”、ならびにM.ウエダ、T.アベ、およびH.アワノによる“Macromolecules 1992, 25, 5125”を参照)あるいは電気化学的に(たとえば、N.サイトー、T.カンバラ、およびT.ヤマモトによる“Polym. Bull. 1993, 30, 285”を参照)重合させることができる。

式(I)を有する本発明のポリマーは、2,7-二官能化した9,9'-スピロビー9-シラフルオレン誘導体から同様に製造することができる。ジハロ芳香族化合物は、銅/トリフェニルホスフィン触媒を使用して(たとえば、G.W.EbertとR.D.Riekeによる“J. Org. Chem. 1988, 53, 44829”を参照)あるいはニッケル/トリフェニルホスフィン触媒を使用して(たとえば、H.マツモト、S.イナバ、およびR.D.Riekeによる“J. Org. Chem. 1983, 48, 840”を参照)を重合させることができる。

芳香族ジボロ素酸(aromatic diboronic acids)と芳香族ジハロゲン化物または芳香族ハロゲン化物/ボロ素酸混合物は、パラジウム触媒を使用してカップリング反応により重合させることができる(たとえば、M.ミヤウラ、T.ヤナギ、およびA.スズキによる“Synth. Commun. 1981, 11, 513”、ならびにR.B.MillerとS.Dugarによる“Organometallics 1984, 3, 1261”を参照)。

芳香族ジスタンナンは、たとえば、J.K.Stilleによる“Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508”において説明されているように、パラジウム触媒を使用

して重合させることができる。

さらに、上記のジブロモ化合物をジリチオ化合物またはジグリニャール化合物に転化し、次いで CuCl_2 によって(たとえば、G.WittigとG.Klarによる“L

iebigs Ann. Chem. 1967 704, 91” ; H.A.StaabとF.Bunnyによる “Chem. Ber. 1967, 100, 293” ; 及びT.Kaufmannによる “Angew. Chem. 1974, 86, 321-354” を参照)、あるいは不飽和1,4-ジハロ化合物の電子移動によって(たとえば、S.K.Taylor, S.G.Bennett, K.J.Harz, および L.K.Lashleyによる “J. Org. Chem. 1981, 46, 2190” を参照)さらなるジブロモ化合物と重合させることができる。

しかしながら、式(I)を有する本発明のポリマーの合成は、2,7-二官能化9,9'-スピロビ-9-シラフルオレン誘導体と適切に二官能化したさらなる化合物との重合によっても行うことができる。

したがって、たとえば、2,7-ジブロモ-9,9'-スピロビ-9-シラフルオレンとビフェニル-4,4'-ビスボロン酸とを重合させることができる。この方法においては、重合工程と同時に、種々の複素環単位を造り上げることができる。たとえば、二官能カルボン酸ハロゲン化物と二官能カルボン酸ヒドラジドから、または対応するジカルボン酸と硫酸ヒドラジンから(B.SchulzとE.Leibnitzによる “Acta Polymer. 1992, 43, p.343” ; 日本特許出願05/178, 990)、あるいはこれとは別に、ジカルボン酸ハロゲン化物とビステトラゾールから(C.A.Abs hireとC.S.Marvelによる “Makromol. Chem. 1961, 44-46, p.388”)オキサジアゾール単位を形成することができる。

コポリマーは、たとえば、式(I)を有する異なった化合物と一緒に重合させることによって製造することができる。

最終処理は、当業者によく知られている方法(たとえば、R.J.Young と P.A.Lovellによる “Introduction to Polymer, Chapman & Hall, London, 1991” に記載の方法)にしたがって行われる。たとえば、反応混合物を濾過し、酸水溶液で希釈し、抽出し、そして乾燥および溶媒の蒸発除去後に得られる粗製物を再沈澱によってさらに精製する。

末端臭素原子は、たとえば、LiAlH₄を使用して還元反応的に取り除くことができる(たとえば、J.Marchによる “Advanced Organic Chemistry, 第3版, マグローヒル, p.510” を参照)。

本発明のポリマーは、エレクトロルミネセンス材料として使用できる。

したがって本発明はさらに、式(I)のポリマーをエレクトロルミネセンス材料として使用することを提供する。

本発明の目的に適うエレクトロルミネセンス材料は、エレクトロルミネセンスデバイスにおいて活性層として使用できる材料である。活性層とは、電場を加えると該層が光を放出できること(発光層)、および/または、正電荷および/または負電荷の注入および/または輸送を該層が改良すること(電荷注入層または電荷輸送層)を意味している。特に、本発明の材料は正孔伝導性が優れており、したがって、たとえば写真複写機やレーザープリンターにおける正孔輸送層として使用することができる。

したがって本発明はさらに、式(I)で示される1種以上のポリマーを含んだエレクトロルミネセンス材料を提供する。

本発明のエレクトロルミネセンス材料は通常、式(I)で示される1種以上のポリマーを主成分として(すなわち、50重量%を越える程度で)、あるいは添加物として含有する。

エレクトロルミネセンス材料として使用されるためには、当業者によく知られている方法(たとえば、キャストイング、浸漬、スピンコーティング、またはカーテンコーティング)によって、式(I)のポリマーの溶液を一般には皮膜の形で支持体に塗布する。

したがって本発明はさらに、式(I)のポリマーを皮膜の形で支持体に塗布することを含む、エレクトロルミネセンス材料の製造法を提供する。

本発明はさらに、1つ以上の活性層を有するエレクトロルミネセンスデバイス(これらの活性層の少なくとも1つが、式(I)で示される本発明のポリマーを1種以上含む)を提供する。この活性層は、たとえば、発光層および/または電荷輸送層および/または電荷注入層であってもよい。

このようなエレクトロルミネセンスデバイスの一般的な構造が、たとえば米国特許第4,539,507号および第5,151,629号に記載されている。ポリマーを含んだエレクトロルミネセンスデバイスが、たとえば国際出願90/13148 またはヨーロッ

パ特許出願第 0 443 861号に記載されている。

これらのエレクトロルミネセンスデバイスは通常、カソードとアノードとの間にエレクトロルミネセンス発現層を含み、これら電極の少なくとも一方が透明である。さらに、電子注入層および／または電子輸送層を、エレクトロルミネセンス発現層とカソードとの間に導入することができ、また正孔注入層および／または正孔輸送層を、エレクトロルミネセンス発現層とアノードとの間に導入することができる。カソードは、たとえばCa、Mg、Al、In、またはMg/Agであってよい。アノードは、透明支持体（たとえば、ガラスや透明ポリマー）上の、たとえばAuまたはITO（酸化インジウム/酸化スズ）であってよい。

操作に関して説明すると、カソードを、アノードと比較して負電位となるよう配置する。カソードからの電子を、電子注入層／電子輸送層に注入するか、あるいは発光層に直接注入する。これと同時に、アノードからの正孔を、正孔注入層／正孔輸送層に注入するか、あるいは発光層に直接注入する。

注入された電荷キャリアーは、加えた電位の作用の下で、活性層を通して互いのほうに向かって移動する。この結果、電荷輸送層と発光層との界面にて、あるいは発光層内にて電子／正孔の対となり、再結合して光を発する。本発明のコポリマーだけでなく、本発明のポリマーと他の電気光学的に活性もしくは受動性の材料との混合物も明らかに含まれている状態で、発光層として使用される化合物によって、放出される光の色を変えることができる。

エレクトロルミネセンスデバイスは、たとえば自己照明の表示素子（たとえば、制御ランプ、標識、およびオプトエレクトロニクス・カップラー）として使用される。本発明の材料は、その優れた正孔輸送特性により、たとえば写真複写機やレーザープリンターにおける光伝導性素子としても適している。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明がこれらの実施例によって限定されることはない。

実施例 1

2,2'-ジリチオビフェニル

28ミリモルの n-BuLi を無水ジエチルエーテル（エーテル）中に溶解して

得た溶液26mlを、4.0g (12.9ミリモル)の2,2-ジブロモビフェニルを40mlのエーテル中に溶解して得た激しい攪拌状態の氷冷溶液に5分で滴下し、次いで本混合物を室温でさらに5時間攪拌した。

実施例 2

ビス(ビフェニル-2,2'-ジイル)シラン(9,9'-スピロビー 9-シラフルオレン)

1.87g (11ミリモル)の四塩化ケイ素を30mlのエーテル中に溶解して得た激しい攪拌状態の溶液に、24ミリモルの2,2'-ジリチオビフェニル(実施例1に記載のように調製)を70mlのエーテル中に溶解して得た溶液を1時間で滴下した。本混合物を室温でさらに1.5時間攪拌し、3時間還流した。次いで50mlのベンゼンを加え、本混合物をさらに2時間還流した。100mlの水で振とうした後、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、そしてエーテルの大部分をロータリーエバポレーターで蒸発除去した。溶液を冷却して、1.45gの粗製物(融点222~225℃)を単離した。濾液から溶媒を蒸発除去して、さらに0.6g(トータル収率56%)の粗製物を得た。エタノールから再結晶して、227℃の融点を有する生成物を得た。

元素分析: %	C	H	Si
計算値	86.72	4.85	8.44
実測値	86.86	4.98	8.33

本化合物の極めて高い安定性は、460℃という沸点(視認しうる分解を起こすことなく達する)によってわかる。

実施例 3

ビス(ビフェニル-2,2'-ジイル)ゲルマン(9,9'-スピロビー 9-ゲルマフルオレン)

50ミリモルの2,2'-ジリチオビフェニル(実施例1に記載のように調製)を140mlのエーテル中に溶解して得た溶液を、実施例2に記載のように5.35g (25ミリモル)の四塩化ゲルマニウムと反応させた。精製処理を施した後、酢酸エチ

ルから再結晶して2.77g (29%)の生成物を得た。白色プリズムで、融点は245℃、そして沸点は470℃で分解は起こさない。

元素分析：	%	Ge
計算値	19.23	
実測値	18.88	

実施例 4

ビフェニル-2,2'-ジイル-二塩化ケイ素

78ミリモルの2,2'-ジリチオビフェニル(実施例1に記載のように調製)を230mlのエーテル中に溶解して得た溶液を、実施例2に記載のように252g (1.48モル、すなわち18倍過剰)の四塩化ケイ素と反応させた。過剰の SiCl_4 を除去し、精製処理を施した後、3.5gの固体生成物を得た。実施例2に記載のように、これを酢酸エチルから再結晶して2.89g (22%)のビス(ビフェニル-2,2'-ジイル)シランを得た。母液を合わせて溶媒を蒸発除去し、残量した油状物を0.01ミリバールで蒸留した。このとき少量のビフェニルが初期フラクションとして留出し、そして7.41g (38%)のビフェニル-2,2'-ジイル-二塩化ケイ素がメインフラクションとして108~110℃で留出した。

元素分析：	%	Cl	Si
計算値	28.3	11.33	
実測値	26.5	10.75	

実施例 5

10,10-ビフェニル-2,2'-ジイル-フェノキサシリン [348.48]

120mlの2,2'-ジリチオジフェニルエーテル(H.GilmanとW.J.Trepkaによる“J. Org. Chem. 1962, 27, 1418”に記載の手順にしたがって製造)を180mlのTHF中に溶解して得た溶液を、37.7g (150ミリモル)のビフェニル-2,2'-ジイル-二塩化ケイ素(実施例4に記載のように作製)を200mlのTHF中に溶解して得た溶液に加えた。本混合物を20℃で12時間攪拌し、氷と硫酸の混合

物で加水分解し、そして水相をエーテルで抽出した。0.05mm未満での蒸留による精製処理の後、150℃で留出したメインフラクションをエタノールから再結晶した。

収率：12.5g (30%)

実施例 6

ビス(ビベンジル-2,2'-ジイル)シラン

15g (40ミリモル)の2,2'-ジブロモビベンジルとn-ブチルリチウムの1.7モル濃度ヘキサン溶液97ミリモルから前述のように製造した2,2'-ジリチオビベンジルの溶液に、2.1ml (20ミリモル)の四塩化ケイ素を50mlのTHF中に溶解して得た溶液を滴下した。本混合物を1時間還流し、実施例5に記載のように精製処理を施した。0.05mmにて5.0gのオイルが125~210℃で留出し(その後固化した)、これを2回再結晶して、175℃の融点を有する1.0g (13%)のビス(ビベンジル-2,2'-ジイル)シランを得た。

元素分析：	%	C	H
	計算値	86.60	6.19
	実測値	86.21	6.05

実施例 7

ビス(α, α' (β')-ジブロモビベンジル-2,2'-ジイル)シラン

を介してのビス(スチルベン-2,2'-ジイル)シラン

1.94g (5ミリモル)のビス(ビベンジル-2,2'-ジイル)シラン(実施例6に記載の手順にしたがって製造)と1.78g (10ミリモル)のN-ブロモスクシンイミドを100mlのテトラクロロメタン中にて混合して得たスラリーを、300Wの白熱タングステンランプで照射しながら沸騰するまで加熱した。形成されたスクシンイミドを吸引濾過し、ロータリーエバポレーターにより濾液から溶媒を蒸発除去し、得られた残留物を15mlのトルエン中に浸し、2mlの2-ジメチルアミノエタノールと混合した。本混合物を48時間攪拌し、次いで6時間沸騰させた。トルエンを減圧にて除去し、残留物を5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液50mlと混合し、そしてエーテルと振とうすることによって抽出した。硫酸マグネシウ

ムで乾燥した後、エーテルを蒸発除去し、残留物をクロマトグラフィー（トルエン/シクロヘキサン，30 gのシリカゲル）によって精製した。

実施例 8

テトラキス（ビフェニル-4-イル）シランを介しての3,3',5,5'-

テトラフェニル-9-シラ-9-スピロ-9H-ビフルオレン

10.8 g（46.3ミリモル）の4-ブromoビフェニルを、1.95 g（11.6ミリモル）の四塩化ケイ素と共に100mlの無水エーテル中に溶解し、次いで2.5 g（110ミリモル）のナトリウムで処理した。ナトリウムが溶解するまで混合物を還流し、それから室温でさらに4時間攪拌した。エーテルを除去した後、ソックスレー装置を使用して、残留物をトルエンにより抽出した。収率：6.7 g（90%）。融点281℃（キシレンから再結晶）。

5.4 g（10ミリモル）のテトラキス（ビフェニル-4-イル）シランを200mlの1,2-ジクロロベンゼン中に溶解し、溶液中に窒素を通して6.5 g（40ミリモル）の塩化鉄（III）と混合した（少量ずつ添加）。本混合物を、3時間にわたって加熱沸騰させた。排出ガス中にHClがNH₄Clとして検出されなくなってから、ロータリーエバポレーターにより混合物から溶媒を蒸発除去し、残留物を5%濃度の塩酸で何回も温浸し、そして1 gのシリカゲルを加えてキシレンから再結晶した。収率：2.7 g（51%）。

実施例 9

ビフェニル-2,2'-ジイル-ジベンゾシリナン

ChangとGoreyによる“Organomet. 8, 1890(1989)”に記載の方法にしたがってビス（2-クロロフェニル）メタンを製造した。実施例1に記載のように、0.22モルのBuLiを使用して0.1モルの前記物質をリチウム化した。こうして得られたエーテル溶液を、25.1 g（0.1モル）のビフェニル-2,2'-ジイル-二塩化ケイ素（実施例4に記載）を150mlのTHF中に溶解して得た溶液に滴下した。本混合物を室温で12時間攪拌し、氷と硫酸との混合物で加水分解させ、水相をエーテルで抽出した。0.05mmHg未満の高真空で蒸留した後、約150℃で留出したメインフラクションをエタノールから再結晶した。収率：13.9 g（40%）。

実施例10ビフェニル-2,2'-ジイル-ジベンゾシリナン-9-オン

10.4 g (30ミリモル) のビフェニル-2,2'-ジイル-ジベンゾシリナン (実施例9に記載) と、3.33 g (30ミリモル) の二塩化セレンを22mlの1,4-ジオキサンと1.4mlの水に溶解して得た溶液とを混合した。本混合物を加熱沸騰させ、沈澱したセレンをまだ高温の間に濾別し、高温のジオキサンで抽出した。イソプロパノールから再結晶して、9.9 g (91%) の生成物を得た。

実施例11

a) 10,10'-(4,4'-ジニトロビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オン

5.10 g (21ミリモル) の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を室温にて40mlの無水酢酸中と混合し、攪拌する。数分後、内部温度が約40℃から45℃に上昇し、青色懸濁液が濁るようになる。引き続き3.6 g (10ミリモル) の (ビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オンを加え、40℃で攪拌を続ける。

40℃にて4時間後に反応が完了する。反応中、懸濁液の色が明るい青緑色に変わる。攪拌しながら慎重に約200mlの水中に注ぎ込み、クロロホルムで振とうすることによって何回も抽出する。ロータリーエバポレーターで有機相から溶媒を蒸発除去し、残留物をクロロホルム中に溶解し、ヘキサンを使用して溶液から沈澱させる。4.7 gの無色生成物が得られる。

b) 10,10'-(4,4'-ジアミノビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オン

5 g の10,10'-(4,4'-ジニトロビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オンと4.5 g の鉄粉末を150mlのエタノール中に混合した得られた混合物を還流しながら、15mlの濃塩酸を30分で滴下する。さらに30分還流した後、過剰の鉄を濾別する。400mlの水、15mlの濃アンモニア水、および20 g の酒石酸ナトリウムカリウムを含んだ水溶液中に、緑色の濾液を導入する。鉄錯体の暗緑色溶液から無色のジアミンを濾別する。精製のため、ジアミンを希塩酸中に溶解し、活性炭〔ダルコ (Darco) 〕と共に室温で攪拌し、そして濾過する。機械的

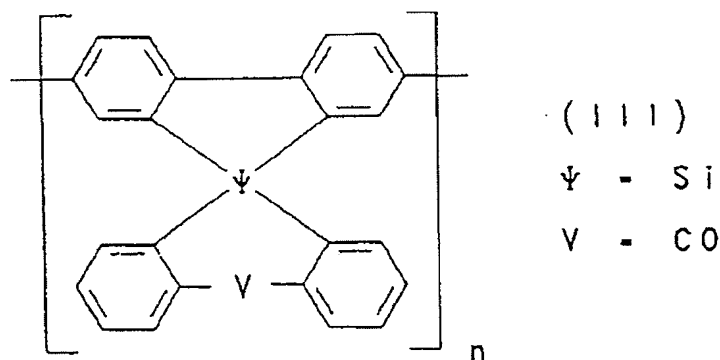
に攪拌しながら NH_4OH を滴下することによって溶液を中和し、沈澱した生成物を吸引濾過して3.5gの実質的に無色の10,10'-(4,4'-ジアミノビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オンを得る。これをメタノールから再結晶する。

c) 10,10'-(4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オン

2.0gの10,10'-(4,4'-ジアミノビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オンを20mlの水と5mlの濃臭化水素酸中に溶解し、本溶液を約0℃に冷却し、そして温度を0℃に保持しながら、0.8gの NaNO_2 を約5mlの水に溶解して得られる溶液を徐々に加える。本混合物を0℃で約30分攪拌し、こうして得られるビスジゾニウム塩 (bisdizonium salt) の溶液を、1gの CuBr を10mlの HBr 中に溶解して得られる氷冷溶液中に注ぎ込む。本溶液を100℃で攪拌し、この間ガスが発生し、生成物が白色沈殿物として堆積する。ガスの発生が完了したら、生成物を吸引濾過し、中性になるまで NaHCO_3 水溶液で洗浄し、そして塩がなくなるまで水で洗浄する。次いで、ヘキサンを使用して生成物をクロロホルムから再沈澱させる。1.3gの実質的に無色の粉末が得られる。

実施例12

10,10'-(4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オンの重合 (ポリマー1)



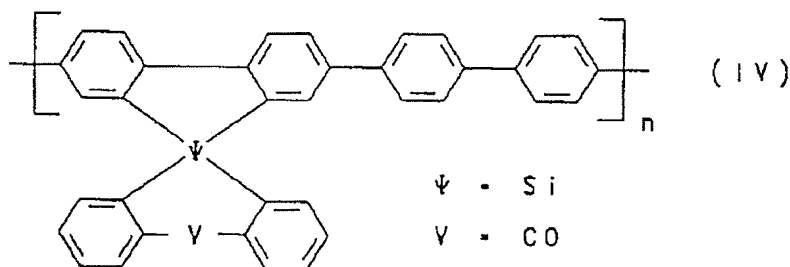
アルゴン雰囲気下にて、1.555gの10,10'-(4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オン (実施例11に記載) を30mlの乾燥THF中に溶解して得られる溶液を調製し、60℃に加熱した。825mgの $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 、

470mgの2,2'-ビピリジル、および0.4mlの1,5-シクロオクタジエン(COD)を20mlの乾燥THF中に混合して得られた還流混合物(保護ガス雰囲気下)に、前記の加温溶液を保護ガス雰囲気下にて速やかに加えた。直ちに重合が始まり、濃青色の反応混合物が赤色になった。赤色ポリマーを吸引濾過し、THF、希塩酸、および水で洗浄した。

200mlのクロロホルムで抽出することにより、第1の可溶性ポリマーフラクションを得た(さらなる可溶性フラクションは、たとえば1,2-ジクロロエタンと1-クロロナフタレンによる抽出によって得られる)。この第1の可溶性ポリマーフラクションを、エチレンジアミン四酢酸と共に振とうすることによって(アンモニアでpH7~8に調節した水溶液を使用して3回、1回はpH3にて)、そして引き続き希塩酸および水と共に振とうすることによって精製した。乾燥したクロロホルム溶液から10mlになるまでクロロホルムを蒸発除去し、70mlのメタノール中に滴下することによってポリマーを沈澱させた。黄色のポリマーが得られた。

実施例13

10,10-(4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オンとビフェニル-4,4'-イレンジボロン酸との重合(ポリマー2)



25mlのTHFと10mlのエタノールとの混合物に、1.04g(2ミリモル)の10,10-(4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾシリナン-9-オンと483mg(2ミリモル)のビフェニル-4,4'-イレンジボロン酸を加えた。1モル濃度の炭酸カリウム水溶液20mlをこの溶液に加えた。本混合物を窒素雰囲気下で還流し、50mgのテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを5mlの

THF中に溶解して得た溶液を加えた。24時間完了した後、混合物を室温に冷却した。形成された黄色ポリマーを吸引濾過し、希塩酸と共に2時間沸騰させ、そして再び吸引濾過した後、酸を含まなくなるまで水で洗浄した。100mlのクロロホルムを使用した抽出により、第1の可溶性ポリマーフラクションを得た（さらなる可溶性フラクションは、たとえば1,2-ジクロロエタンと1-クロロナフタレンを使用した抽出によって得られる）。

実施例14

2,2'-ジクロロジフェニルスルフィドからスタートして、実施例9に類似の方法にしたがってビフェニル-2,2'-ジイルジベンゾ-9-チアシリナンを製造し、そして3-クロロペルオキシ安息香酸で酸化してビフェニル-2,2'-ジイルジベンゾ-9-チアシリナン-9,9-ジオキシドを得た。実施例11に記載のようにこれを臭素化して10,10-(4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジイル)ジベンゾ-9-チアシリナン-9,9-ジオキシドを得た。これを実施例12に記載のように反応させてポリマー3（式III, $V = -SO_2-$ ）を、そして実施例13に記載のように反応させてポリマー4（式IV, $V = -SO_2-$ ）を得た。

実施例15

ポリマー1に対する光ルミネセンスの測定

ポリマー1のクロロホルム溶液（5 mg/ml）を、1000rpmでのスピンコーティングによって石英支持体に塗布した。400nm未満の波長を有する光で励起させると、ポリマーは均質で青色のフルオレセンスを示した。このようにして作製した固体ポリマーフィルムのフルオレセンススペクトル（日立 F4500 分光蛍光計, 360 nmにて励起）は、希薄溶液（クロロホルム中 10^{-4} モル/リットル未満）でのフルオレセンススペクトルと比較して、希薄溶液のスペクトル特性を保持しつつ10 nmの深色シフトを示した。

実施例16

ポリマー2に対する光ルミネセンスの測定

ポリマー2のクロロホルム溶液（5 mg/ml）を、1000rpmでのスピンコーティングによって石英支持体に塗布した。400nm未満の波長を有する光で励起させると

、ポリマーは均質で青色のフルオレセンスを示した。このようにして作製した固体ポリマーフィルムのフルオレセンススペクトル（日立 F4500 分光蛍光計，360 nmにて励起）は、希薄溶液（クロロホルム中 10^{-4} モル/リットル未満）でのフルオレセンススペクトルと比較して、希薄溶液のスペクトル特性を保持しつつ15 nmの深色シフトを示した。

実施例17

エレクトロルミネセンスデバイス

測定しようとするポリマーのクロロホルム溶液（濃度：15mg/ml）を、窒素雰囲気下、1000rpmでのスピンコーティングによって、ITO（インジウム-スズ酸化物）で被覆したガラス支持体に塗布した。保護ガス雰囲気を保持しながら、このガラス支持体をロックを介して高真空蒸着ユニット中に移した。 2×10^{-5} ミリバルにおいて、ITOストリップに対して直角に、マスクを使用してポリマー層にCaストリップ（幅2mm，厚さ230nm）を蒸着させた。このようにして得られたデバイス（ITO/ポリマー/Ca）をサンプルホルダー中に配置し、スプリング・フィンガー・コネクタを介して電極を電源に接続した。このときITOストリップが正極性に、そしてCaストリップが負極性になるようにした。20ボルトの電位を加えると、対応するマトリックス素子にて青色のエレクトロルミネセンスが観察された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 95/04594
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09K11/06 C08G61/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09K C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, vol. 90, no. 2, 21 January 1994, pages 321-325, XP000424514 JUNZO MATSUDA ET AL: "ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SOLUBLE POLY(9-HEXYFLUORENE AND POLY(1-HEXYLINDENE)" ---	
A	EP,A,0 259 229 (FRANCE ETAT ;UNIV RENNES (FR)) 9 March 1988 -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 February 1996		Date of mailing of the international search report 03.04.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Stienon, P

International Application No
PCT/EP 95/04594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0259229	09-03-88	FR-A- 2603288	04-03-88

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	D
			B
(72)発明者	ザルベック, ヨーゼフ		
	ドイツ連邦共和国デー65779 ケルクハ		
	イム, アム・フラックスラント 56		
(72)発明者	シェンク, ヘルマン		
	ドイツ連邦共和国デー65719 ホフハイ		
	ム, ブレッケンハイマー・シュトラーセ		
	32		
(72)発明者	シュテーリン, トマス		
	ドイツ連邦共和国デー65830 クリフテ		
	ル, フランクフルター・シュトラーセ 14		